

فرایند جفت شدن اکسایشی متان: چالشی برای دستیابی به بهره بیشتر

علی اکبری ساعی*، سید محمود موسوی صفوی و نرمین بهرامی آده

تهران، پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران

پیام‌نگار: saei.ali@gmail.com

چکیده

یکی از بحث‌انگیزترین موضوعات تحقیقاتی در صنایع پتروشیمی، تبدیل مستقیم متان به اتیلن از طریق فرایند "جفت شدن اکسایشی متان" یا به اختصار OCM^۱ است. برای اینکه OCM با روش‌های رایج تهیه اتیلن قابل رقابت باشد باید تبدیل متان به ۳۵٪ و گزینش پذیری C₂+ به ۸۵٪ برسد. در این فرایند، هم واکنش‌های فاز گاز و هم واکنش‌های سطح کاتالیزگر در آن نقش دارند. طبق مکانیزم فرایند، پس از تشکیل رادیکال متیل، دو مسیر وجود دارد، یکی که به تشکیل ترکیبات اکسیژن‌دار ختم می‌شود (HCHO، CO و CO₂) و مسیر دوم که حاصلش هیدروکربن‌های C₂+ است. برای کنترل فرایند در جهت ارتقای گزینش پذیری اتیلن، سنتز کاتالیزگر و همچنین طراحی رآکتور مناسب در دستور کار کلیه مراکز تحقیقاتی معتبر است. برای بهبود بهره واکنش و اقتصادی‌تر شدن OCM راهکارهای دیگری از جمله تزریق درصدی اتان به خوراک، بازگردانی^۲ متان و تلفیق آن با فرایندهای گرماگیر^۳ تحت بررسی است. با الهام از فرایندهای (اکسایش- کاهش) و هیدروژن‌زدایی درون سلولی و بررسی آنزیمهای آن، می‌توانیم به کاتالیزگرها یا زیست‌کاتالیزگرهایی دست یابیم که ضمن کاهش دمای واکنش، بهره و گزینش پذیری آن را ارتقاء دهند.

کلمات کلیدی: جفت شدن اکسایشی متان، تولید اتیلن، مکانیزم، رآکتور، کاتالیزگر

۱- مقدمه

صدر گاز طبیعی ساده‌ترین راهی است که وزارت نفت در بهره‌برداری از منابع عظیم گاز کشور اتخاذ نموده است. قیمت جهانی متان که ۹۰ درصد گاز طبیعی را تشکیل می‌دهد، در اواخر سال ۱۳۸۷ شمسی ۱۷۵ دلار به ازای هر تن بود [۱] در حالیکه با تبدیل متان به مواد با ارزش افزوده بالاتر، می‌توان ارزش گاز طبیعی را به میزان قابل توجهی افزایش داد (برای مثال قیمت هر تن اتیلن در اوایل سال ۱۳۸۸ شمسی بین ۷۱۵ تا ۷۳۰ دلار بوده است [۱]).

دستیابی به این هدف، سیاست‌ها و برنامه‌ریزی‌های دقیق علمی و حساب شده‌ای را جهت دستیابی به دانش فنی تبدیل گاز طبیعی (متان) به مواد شیمیایی با ارزش‌تر، طلب می‌کند. با تکنولوژی رایج تنها از بخش کمتر از ۱۰ درصدی گاز طبیعی برای تهیه اولفین‌ها و محصولات پتروشیمیایی استفاده می‌شود. بنابراین با دستیابی به یک فناوری که قادر باشد متان را به مواد با ارزش و کلیدی تبدیل کند، این ثروت عظیم چند برابر خواهد شد [۲]. یکی از محصولات ارزشمندی که از تبدیل متان حاصل می‌شود اتیلن است که خود به تنهایی ماده اولیه بسیاری از محصولات کلیدی پتروشیمی است. به منظور روشن شدن اهمیت اقتصادی اتیلن، یک طرح اجمالی در

1. Oxidative Coupling of Methane
2. Recycle
3. Endothermic

میزان تبدیل^۱، بهره^۲ و گزینش پذیری^۳ را معرفی کنیم [۶]:

$$(1) \quad \text{تعداد مولهای واکنش کرده} \times 100 = \frac{\text{تعداد مولهای متان خوراک}}{\text{تعداد مولهای واکنش کرده}} \times 100 \quad (\text{مول } \%) \text{ میزان تبدیل}$$

$$(2) \quad \text{مقدار محصول تجربی} \times 100 = \frac{\text{مقدار محصول محاسبه شده}}{\text{مقدار محصول تجربی}} \times 100 \quad (\text{مول } \%) \text{ بهره}$$

$$(3) \quad \text{تعداد مولهای اتیلن تولید شده} \times 100 = \frac{\text{تعداد مولهای متان مصرفی}}{\text{تعداد مولهای اتیلن تولید شده}} \times 100 \quad (\text{مول } \%) \text{ گزینش پذیری}$$

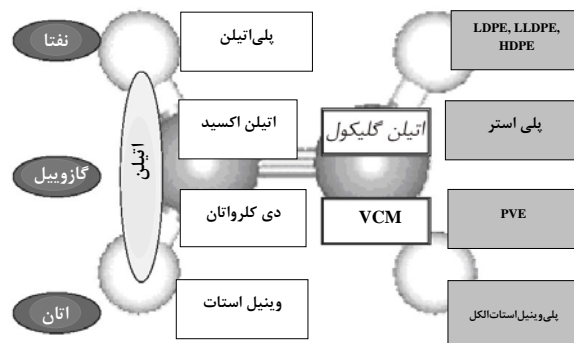
یکی از مشکلات عدیده فرایند OCM این است که محصولات اکسایش متان، در مقایسه با خود متان، از نظر ترمودینامیکی برای اکسید شدن، مستعدترند و این، به دلیل ΔH های بسیار کوچکتر واکنش اکسایش محصولات در مقایسه با اکسایش متان است. بنابراین تبدیل بیشتر متان موجب پایین آمدن غلظت آن می شود و از آنجاییکه محصولات اکسایش متان خود با سهولت بیشتری اکسید می شوند، بنابراین گزینش پذیری تولید C_2H_4 کمتر خواهد شد. در واقع "تبدیل" و "گزینش پذیری" در این فرایند در خلاف جهت همدیگر عمل می کنند.

تاکنون بهترین بهره برای تمام کاتالیزگرهای تست شده، ۲۷-۲۲٪ گزارش شده است [۷]. برای اینکه OCM با روش های رایج تهیه اتیلن قابل رقابت باشد باید تبدیل متان به ۳۵٪ و گزینش پذیری اتیلن به ۸۵٪ برسد. این در حالی است که تبدیل ۵۰-۳۵٪، بهره ۲۰٪ را به ما می دهد، در حالی که در روش کراکینگ نفتا، بازده ۳۲٪ است [۸]. بنابراین مشاهده می شود که این فرایند هنوز در مقایسه با روش کراکینگ، اقتصادی نیست، به ویژه که با راکتورهای فعلی، تا صنعتی شدن آن راه زیادی در پیش است [۷].

۲- بررسی مکانیزم

اما ببینیم چگونه می توان بر موانع علمی، تکنیکی و عملیاتی این فرایند غلبه کرد. برای رویارویی با یک فرایند ناشناخته و تحت کنترل گرفتن آن، نیاز به شناسایی دقیق مکانیزم آن فرایند وجود دارد. تاکنون کارهای تجربی فراوانی برای شناسایی مکانیزم

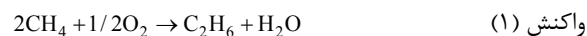
شکل (۱) ارائه شده است که منابع و محصولات اتیلن را نشان می دهد. در این کشور، پس از توسعه ۲۵ فاز میدان گازی پارس جنوبی ۶۲۵ میلیون متر مکعب متان در روز استحصال خواهد شد و طبق برآورد شرکت ملی نفت، ۱۲ تن اتیلن در سال ۱۳۹۴ قابل حصول است [۳].



شکل ۱- محصولات که از اتیلن به دست می آیند [۴]

فرایند صنعتی رایج برای تهیه اتیلن، کراکینگ نفتا، گازوئیل و اتان (در آمریکا) است. در اروپا سالانه ۳۰/۰۰۰-۲۰/۰۰۰ کیلو تن متریک اتیلن از کراکینگ نفت خام به دست می آید [۵]. اما امروزه یکی از بحث - انگیزترین و جذاب ترین موضوعات تحقیقاتی در صنایع پتروشیمی، تبدیل مستقیم متان به اتیلن است. این دل مشغولی، هم اینک تمام مراکز تحقیقاتی کشورهای پیشرفته را دربر گرفته و در ایالات متحده آمریکا جهت دستیابی به این تکنولوژی تا سال ۲۰۲۰ میلادی برنامه ریزی شده است [۵]. دلیل در نظر گرفتن این زمان طولانی مشکلات فنی بسیاری است که بر سر راه این طرح عظیم قرار دارد و تحقیقات وسیعی را برای حل آن می طلبد.

فرایند "جفت شدن اکسایشی" فرایندی است که متان را مستقیماً به اتیلن تبدیل می کند و این طرح در سال ۱۹۸۲ میلادی عنوان شد و سپس تاکنون تحقیقات برای افزایش بهره محصول در دست انجام است. واکنش کلی که منجر به محصول اتیلن از متان می شود به شکل زیر است [۶]:



پیش از ورود به بحث اصلی فرایند، شایسته است سه پارامتر مهم

1. Conversion
2. Yield
3. Selectivity

پس از تشکیل رادیکال متیل، بخش اعظم متیل با O_2 واکنش می‌دهد و $HCHO$ ایجاد می‌شود،



که در ادامه واکنش، $HCHO$ به CO و CO_2 اکسید می‌شود. کسر کوچکتري از رادیکال‌های متیل نیز در اثر برخورد به هم، ایجاد C_2H_6 می‌کنند که در اثر اکسایش بیشتر (هیدروژن‌زدایی) به C_2H_4 و بقیه C_2H_4 تبدیل می‌شوند، که مسیر مورد نظر ماست [۷].



کلاً ۴۴۷ واکنش شناسایی شده است که ۱۱۵ گونه در آن دخالت دارند. حتی (۱، ۳- سیکلوپنتادی‌ان)، بنزن و رادیکال‌های (۱، ۳- سیکلوپنتادی‌انیل)، (۴- سیکلوپنتادی‌انیل) و (۴، ۱- پنتادی‌انیل) نیز شناسایی شده‌اند [۱۲].

۳- OCM یک روش کاتالیزی است

معضل بزرگ عملیاتی فرایند OCM دمای بسیار بالای آن است که برای شروع و انجام واکنش‌های رادیکالی ضروری است. این امر صرف انرژی زیادی را می‌طلبد که بر مشکلات دیگر می‌افزاید. استفاده از کاتالیزگر مناسب، شروع و پیشرفت واکنش‌ها را تسهیل کرده موجب کاهش دمای واکنش به $900-600^\circ C$ می‌شود. مشاهده می‌شود که هنوز دمای این فرایند بالاست. کاتالیزگرهایی که در این فرایند بررسی شده‌اند به قرار زیرند:

۱. اکسیدهای لانتانم، La_2O_3 ، (پایداری و فعالیت زیادی دارد)

[۱۳]، ایتیریم و ساماریوم، [۱۴]

۲. $(Li_2O)_{0.16}(MgO)_1(Al_2O_3)_{0.073}$ [۱۵]

۳. تلفیق (Mo/ HZSM5) با سیستم (SrO/La₂O₃/CaO) (۱۶)

۴. کاتالیست‌های ۴ جزئی تشکیل شده از (الف) کمپلکسی از

Ru، (ب) یک حامل معدنی مثل $\alpha-Al_2O_3$ یا MgO، (پ) یک

پروموتور مثل pph_3 ، (ت) یک ترکیب کبالت مثل $CoCl_2$.

مزیت استفاده از این کاتالیزگر، عدم تولید CO_2 و عدم نیاز به

خالص‌سازی گاز طبیعی است، و ایراد آن، میزان تبدیل پایین

۲۰-۱۵ درصد، است [۱۷].

واکنش‌های فرایند OCM، انجام شده است که نتایج اغلب آنها دارای یک طرح کلی است. در شکل (۲)، نمایش اجمالی یکی از آخرین مکانیزیم‌های پیشنهادی فرایند OCM ارائه شده است.

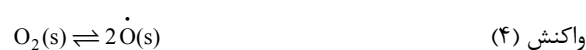
تولید C_2+ در فرایند OCM یک فرایند (همگن - ناهمگن) است، یعنی هم واکنش‌های فاز گازی و هم واکنش‌های روی سطح کاتالیزگر در آن نقش دارند. مطابق مکانیزم این فرایند در شکل (۲) پس از تشکیل رادیکال متیل دو مسیر در سر راه آن وجود دارد، یکی که ساده‌تر است و به تشکیل ترکیبات اکسیژن‌دار CO ، CO_2 و $HCHO$ ختم می‌شود و مسیر دوم که به تشکیل هیدروکربن‌های C_2+ مثل C_2H_6 ، C_2H_4 و C_2H_2 منتهی می‌گردد.

فعال‌سازی متان و تشکیل رادیکال متیل آغازگر این واکنش‌هاست. دی. ولف^۱ و همکارانش معتقدند که در ساختار بلوری La_2O_3 ، O^{2-} محل فعال‌سازی متان است [۹]. از طرفی جی. اس. هوچینگز^۲ و همکارانش یون‌های O^- و O_2^{2-} را به ترتیب مسئول تشکیل $\dot{C}H_3$ و CH می‌دانند [۱۰]. در واقع موضع‌های فعال روی سطح لانتانم اکسید که موضع‌های بازی به همراه یک محل خالی آنیونی می‌باشند (تهی جای O^{2-})^۳ مسئول تفکیک گاز اکسیژن به گونه‌های اتمی هستند. کوداری^۴ و همکارانش بین مواضع بسیار باز کاتالیزگر و بهره C_2+ ارتباط برقرار کرده‌اند [۷].

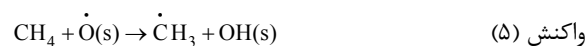
با در نظر گرفتن ایجاد اکسیژن رادیکالی (برای ساده‌سازی)، بخشی از مسیر واکنش‌هایی که در شکل (۲) نشان داده شده‌اند روند زیر را طی می‌کنند (توجه داشته باشید که حرف s در پرانتزها به مفهوم اتصال گونه به سوبسترا است و بیانگر حالت فیزیکی جامد نیست):



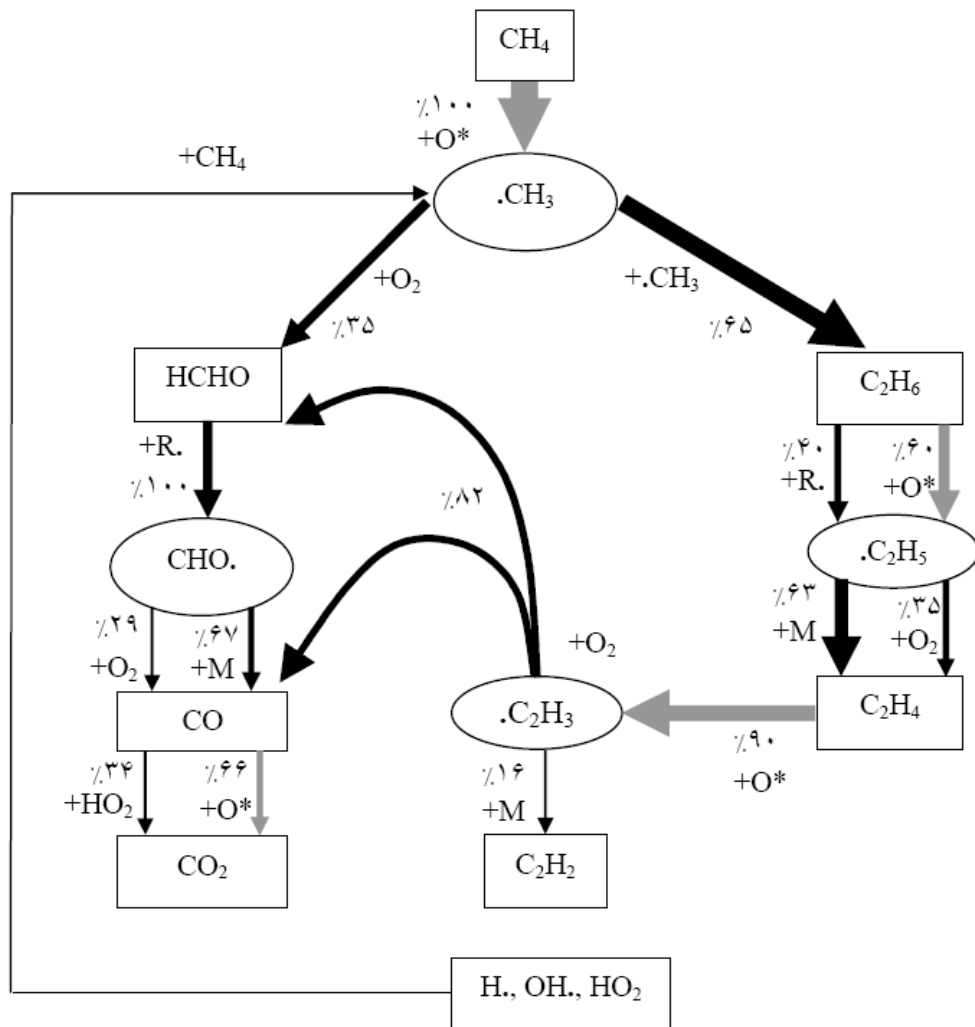
جذب سطحی O_2 به سطح کاتالیزگر و سپس تفکیک آن به اکسیژن اتمی



سپس با برخورد O، به متان، رادیکال متیل، ایجاد می‌شود [۷].



1. D. Wolf
2. G.S. Hutchings
3. O₂- Vacancy
4. Choudhary



شکل ۲- مکانیزم جفت شدن اکسایشی متان روی کاتالیزگر La_2O_3 (۱۰۲۳ K و تبدیل ۱۰٪) در رآکتور کاتالیزی جت استیرد^۱ (پیکان تیره مربوط به واکنشهای همگن، و پیکان خاکستری مربوط به واکنشهای سطح کاتالیزگر است) [۷].

۵. اختلاط پودرهای Fe, Co, Ni در سایز $1 \mu m$ که تحت تابش UV قرار می‌گیرند [۱۸].
 ۶. اکسید فلزات سنگین مثل اکسیدهای سرب، بیسموت، آنتی موان، قلع و منگنز [۱۹].
 ۷. دوپه کردن اکسید فلزات قلیایی خاکی MgO, CaO, SrO و BaO [۱۹Li].
 ۸. بارگذاری سیلیس نامتخلخل با Fe_2O_3 . در این روش سیلیس
- ۴- رآکتورهای مناسب فرایند OCM
- انتخاب رآکتور برای فرایند OCM با توجه به ضرورت‌های اساسی زیر صورت گرفته است:
- ماهیت (همگن - ناهمگن) بودن فرایند که واکنش‌ها در دو فاز گازی و بر روی سطح کاتالیزگر انجام می‌شوند

1. Jet Stirred

- فشار ۱ بار و دمای ۹۰۰-۶۰۰ درجه سلسیوس
 - دستیابی به بهره بیشتر محصول
 - ظرفیت زیاد برای حذف گرما (تقریباً ۳۴ MJ به ازای هر کیلو گرم اتیلن)
 - امکان تعویض کاتالیزگر
- با در نظر گرفتن ضرورت‌های بالا، پژوهشگران و مهندسان تا به امروز رآکتورهای مختلفی را آزموده‌اند که در زیر به آنها به اختصار اشاره می‌شود:
- رآکتور سیال بستر، FBR^۱، که توسط گریت^۲ مورد استفاده قرار گرفت [۲۲].
 - رآکتور با بستر پُر شده چند مرحله‌ای^۳، که با روش تزریق بین مرحله‌ای اکسیژن، گزینش‌پذیری، ارتقاء یافته است [۲۳].
 - رآکتور دیگری که توسط گریت مورد بررسی قرار گرفت رآکتور بابل کالمن^۴ است که در آن از کاتالیزگر LiCO_3 مذاب استفاده شده و در این حالت، کاتالیزگر، پایدارتر است [۸].
 - رآکتور HEX، اساس این رآکتور یک تبادله‌گر فشرده حرارتی است که سطح آن از یک لایه کاتالیزگر پوشیده شده است. از جمله مزایای این رآکتور نسبت به FBR، عملکرد کاتالیزگر مناسب‌تر و تبدیل و گزینش‌پذیری بهتر است [۸].
 - از طرفی کاتالیزگر مورد استفاده در رآکتور HEX دائمی ولی کاتالیزگر FBR قابل تعویض است، و از آنجایی که هنوز کاتالیزگر مناسب این فرایند قطعی نشده است بنابراین رآکتور FBR برای تحقیقات بر روی کاتالی کاتالیزگرهای گوناگون، مناسب‌تر است.
 - رآکتور کروماتوگرافی متحرک بستر^۵، در این رآکتور بهره تا ۶۰٪ در نظر گرفته شده است. ایده اصلی در طراحی این رآکتور تنظیم سرعت جریان‌های گاز و جامد است تا واکنشگرها و محصولات از طریق عملکرد کروماتوگرافی جابه‌جایی بستر، بتوانند به سرعت از هم جدا شوند.
- مشکلاتی که سر راه بزرگنمایی مقیاس این رآکتور، هم اکنون وجود دارد، اول، تجهیزات زیاد آن و دوم، مشکلات انتقال حرارت آن است [۸].
- رآکتور با توربین گازی^۶، در طراحی این رآکتور، اتاق احتراق توربین گازی همان رآکتور اصلی OCM است و گرمای آزاد شدن واکنش صرف تولید برق می‌شود [۲۴]. ایراد این رآکتور فشار ۱۰ باری آن است که در این فشار با کاهش گزینش‌پذیری روبرو خواهیم بود [۸].
 - رآکتور غشایی (اکسیژن - تراوا^۷)، که تحقیقات فراوانی بر روی این رآکتور در حال انجام است. دو نوع غشاء متخلخل و چگال (یون - رسانا) در آن استفاده شده است. مزایای آن به شرح زیر می‌باشند:
 - نیاز به واحد اکسیژن برطرف می‌شود،
 - اکسیژن به صورت کنترل شده به رآکتور وارد می‌شود که این عامل گزینش‌پذیری را بهبود می‌بخشد،
 - وقتی از غشاء چگال استفاده شود، می‌توان اکسیژن یونی (که واکنش‌پذیرتر است) به رآکتور خوراند که باز هم نتیجه آن بهبود گزینش‌پذیری است [۸].
 - رآکتور غشایی رسانای پروتون^۸، در این نوع رآکتور اکسیژن در یک سمت غشاء به آب احیاء می‌شود در حالی که در سمت دیگر غشاء، متان به C_2 تبدیل می‌گردد. این وضعیت، از تماس مستقیم اکسیژن با متان و محصولات تبدیل آن، جلوگیری می‌کند. تحقیقات روی این رآکتور بسیار جوان است [۸].
 - رآکتور کاتالیزی جت استیرد، این رآکتور را اخیراً وای. سیمون^۹ و همکارانش طراحی کرده‌اند. این رآکتور شامل ۳ بخش است، (الف) بخش کاتالیزی که از صفحه‌های متعددی تشکیل شده و ساختار استوانه‌ای دارد، (ب) ناحیه واکنش که از یک صلیب تزریق تشکیل شده است و (پ) بخش پیش گرمایشی [۷]. این رآکتور در مطالعات مکانیزم واکنش مزیت‌هایی دارد از جمله این که (۱) تغییر صفحات کاتالیزگر در قبال حجم ثابت فاز گازی، بررسی‌های

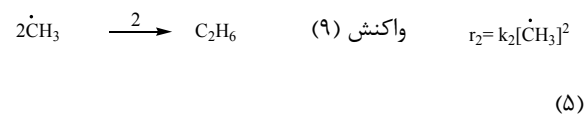
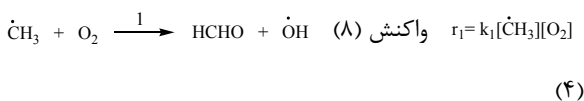
6. Gas- Turbine Reactor
 7. Oxygen – Permeable Membrane Reactor
 8. Proton-Conducting Membrane Reactor
 9. Y.Simon

1. Fluidized Bed Reactor,
 2. Geert
 3. Multi – Stage Packed Bed
 4. Bubble-Column
 5. Moving-Bed Chromatography Reactor

داده است که روش نقره نیترات از دو روش دیگر در جداسازی اتیلن موفق تر عمل کرده است، اما یک مسئله وجود دارد و آن حضور H_2 در مخلوط گازی است که ترسیب نقره را سبب می‌شود. برای رفع این معضل، تحقیقات بیشتری لازم است [۸].

- تزریق مرحله به مرحله و کنترل شده O_2 به ناحیه واکنش که راکتور با بستر پُر شده چند مرحله‌ای را می‌طلبد [۲۶ و ۲۳]؛ در مدل‌سازی یک راکتور جریان پیستونی^۲ که توسط آی. پی. اندرولاکیس^۳ و همکارانش انجام گرفته است، فرایند OCM به مراحل متعدد تقسیم شده است، در بین هر مرحله اکسیژن، اضافه می‌شود و محصولات برداشت می‌شوند. در نتیجه بهره C_2 به حداکثر می‌رسد زیرا اکسایش C_2 به حداقل می‌رسد. در این حالت بهره C_2 طی ۲۰ مرحله به ۸۷٪ خواهد رسید و زمان واکنش کوتاهتر می‌شود. ضمناً همراهی هر دو تکنیک افزایش مرحله به مرحله اکسیژن و جداسازی محصولات در هر مرحله به صورت توأم نتایج قابل قبول تری می‌دهد [۱۲].
- استفاده از راکتورهای غشایی؛ راکتور غشایی اکسیژن تراوا، اکسیژن را به شیوه کنترل شده به راکتور می‌خوراند و نوعی راکتور غشایی دیگر که رسانای پروتون می‌باشد، اجازه تماس مستقیم بین O_2 با متان و محصولاتش را نمی‌دهد [۲۷].

بررسی‌های سینتیکی، کنترل غلظت O_2 را در بهبود گزینش پذیری C_2+ تأیید می‌کنند. اگر معادلات تشکیل C_2H_6 و $HCHO$ ، یعنی دو مسیر متفاوت فرایند OCM را در وضعیت تبدیل کم در نظر بگیریم:



خواهیم داشت:

ایزوترمال را میسر می‌سازد و (۲) با جدا کردن سیمهای گرم کن بخش گاز از بخش کاتالیزی، این دو ناحیه جدا از هم گرم می‌شوند و می‌توان در دمای این دو ناحیه اختلاف ایجاد کرده و بررسی‌های غیرتکدما را انجام داد [۷].

از آنجایی که تولید C_2+ به زمان ماند واکنشگرها نیز بستگی دارد، هر چه حجم فاز گاز کمتر باشد بازدهی C_2+ بیشتر است. به همین خاطر برای OCM راکتور ثابت بستر از جت استیرد مناسب‌تر است [۲۵].

۵- اشکالات OCM و راهکارهای رفع آنها

در ناحیه واکنش، پس از گذشت زمان کوتاهی از شروع به کار راکتور علاوه بر متان و اکسیژن، محصولات مورد نظر ما یعنی C_2+ نیز مخلوط با واکنشگرها حضور خواهند داشت و از آنجایی که محصولات هیدروکربنی فرایند OCM از خود متان راحت تر دچار اکسایش می‌شوند، از غلظت C_2+ کاسته می‌شود و با توجه به رابطه (۲) بهره پایین می‌آید. عامل کلیدی دیگر، گرمای بسیار بالای مورد نیاز واکنش است که OCM را غیر اقتصادی کرده است. علاوه بر دو عامل یاد شده موضوع دیگری که توجه به آن مهم است، جداسازی پُرخرج متان جهت بازگردانی است که هنوز مقرون به صرفه نیست. حال ببینیم محققین چگونه و با چه ترفندهایی در حال رفع این مشکلات هستند.

۵-۱ کنترل تماس اکسیژن با محصولات

یک راهکار کلیدی، کنترل تماس اکسیژن با محصولات است. برای دستیابی به این هدف چند روش پیشنهاد شده است:

- جدا سازی سریع محصولات از محیط واکنش؛ جداسازی CO_2 از طریق جذب با محلول آبی مونواتانول آمین، MEN، (همان حلالی که در واحد آمین برای شیرین سازی گاز طبیعی مصرف می‌شود) صورت می‌گیرد. برای جداسازی اتیلن دو شیوه فناوری غشایی (که جدیداً مطرح شده است) و فناوری جذب به وسیله محلول نقره نیترات، آزموده شده است. این در حالی است که اتیلن را از محلول‌های گازی معمولاً به روش محفظه سرد^۱ جدا می‌کنند. تحقیقات نشان

2. Plug Flow
3. I.P. Androulakis

1. Cold-Box

$$\frac{\text{گزینش پذیری Ox}}{\text{گزینش پذیری C}_2\text{+}} = \frac{K_1[\text{O}_2]}{2K_2[\text{CH}_3]} \quad (6)$$

که نشان می‌دهد در صورت کاهش غلظت O_2 گزینش پذیری C_2+ افزایش می‌یابد [۷].

۵-۲ راه‌حلهایی برای مشکل مصرف بالای انرژی

راه‌حلهایی جهت جبران گرمای زیاد ایجاد شده در این فرایند گرمازا پیشنهاد شده است که مهمترین آن اجتماع OCM با فرایندهای گرماگیر است.

- سوانبرگ^۱ تولید توأم اتیلن و برق را از طریق فرایند OCM مطرح کرد که بررسی‌های امکان‌سنجی اقتصادی و فنی نیز روی آن انجام گرفته است [۲۸].
- راه‌حل دیگر، استفاده از ماکرو ویو است. ونیلچو^۲ و همکارانش از روش کاتالیزی پلاسما ماکروویو و رادیو فرکانس استفاده کردند تا OCM را در دمای اطاق انجام دهند. در این روش، تبدیل متان به C_2+ بدون ترسیب انجام گرفت. کاتالیزی این روش، کبالت بارگذاری شده روی ZSM-5 بود. گزینش‌پذیری اتیلن ۲۹/۸٪ و تبدیل متان ۵۴/۹٪ گزارش شده است. بهره‌واکنش در هنگامی که از سیستم ماکروویو استفاده می‌شود بالاتر است [۳۱].
- راه‌حل دیگر، استفاده از کاتالیزگرهای مناسب‌تر با تکیه بر شناخت دقیق مکانیسم و واکنش‌های شیمی در سطح کاتالیزگر است. با مطالعه ساختار کاتالیست‌های OCM در سطح اتمی و مقایسه آنها، یافتن مکان‌های فعال در سطح، تأثیر ریخت‌شناسی، خصوصیات بلورنگاری، اندازه ذرات و میزان تخلخل، راحت‌تر می‌توان کاتالیزگر ویژه تبدیل متان به اتیلن را سنتز کرد.

یافتن ارتباط بین واکنش‌پذیری و ساختار، فعالیت کاتالیزگرهای ناهمگن را بهتر توصیف می‌کند. برهمکنش مولکول‌های کوچک گازی با سطح جامد، یک مبحث جذاب و بنیادی در دانش شیمی سطح است. یکی از جذاب‌ترین و در عین حال جالب‌ترین پدیده‌های سطحی که در حین انجام این نوع واکنش‌ها رخ می‌دهد، تغییرات

ریخت‌شناسی کاتالیزگر است. از طرفی فعال شدن اکسیژن مولکولی تحت تأثیر سطح کاتالیزگرهای نیمه اکسایشی انتخابی^۳، هنوز یک مسئله علمی حل نشده است. مثلاً سطح $\text{Cu}(110)$ برای برهمکنش با اکسیژن، در مقایسه با سطوح $\text{Cu}(100)$ و $\text{Cu}(111)$ ، فعال‌تر است. این مسئله در مورد نقره نیز بر همین منوال است^۴.

ساختار یک کاتالیزگر جامد قادر است به دو طریق مولکول اکسیژن را فعال کند، اول تشکیل یک سطح فعال که اکسیژن بتواند به راحتی به آن جذب و واجذب شود و دوم از طریق تسهیل پارامتر نفوذی اکسیژن. اتم‌های اکسیژن روی سطح Ag به یک باز برونشده قوی (جاذب پرتون) تبدیل می‌شوند. بنابراین، گونه اکسیژن حاصل، ماهیت هسته دوستی پیدا می‌کند و راحت‌تر می‌تواند پیوند C-H را به صورت ناجورکافت بشکند [۳۲].

اهمیت کاهش دمای واکنش و کوتاهتر شدن مدت واکنش که دو عامل اساسی برای صنعتی شدن این فرایند می‌باشند، بهینه‌سازی کاتالیزگرهای موجود و سنتز کاتالیزگرهای جدید را طلب می‌کند.

۵-۳ تزریق اتان در خوراک، راه‌حلی برای افزایش

گزینش‌پذیری

جداسازی اتان از متان، نه در خوراک اولیه، و نه در چرخش داخل سیستم OCM اقتصادی نیست [۲۹]. کیوچن^۵ و همکارانش ثابت کرده‌اند که به شرط غیاب کاتالیزگر (در حضور کاتالیزگر نتیجه معکوس دارد) حضور اتان در خوراک ورودی، گزینش‌پذیری را بالا می‌برد. در این روش، دیگر احتیاج به همراهی گاز خنثی نیست. نتایج زیر حاصل تلاش محققین یاد شده است:

جدول ۱- اثر حضور اتان در خوراک ورودی بر گزینش‌پذیری

نسبت (متان/اتان)	$C_{\text{C}_2\text{H}_6} \text{ (mol/m}^3\text{)}$
$(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)=0$	$1/7 \times 10^{-6}$
$(\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4)=0.05$	$2/3 \times 10^{-4}$

3. Selective Partial Oxidation

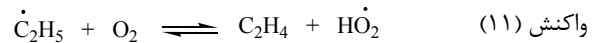
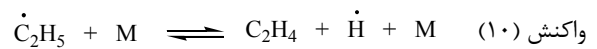
4. اعداد داخل پرانتز اندیس‌های میلر هستند که موضع صفحه‌های

بلوری را در Cu معین می‌کنند.

5. Q.Chen

1. Swanenberg
2. Wonihlcho

که بر اساس معادلات زیر،



واکنش به سمت تشکیل C_2H_4 بیشتر میل می‌کند. اثر همراهی اتان با متان تولید زیادتر رادیکال هاست، زیرا پیوند C-H در اتان راحت‌تر از متان می‌شکند. در این روش، نسبت بهینه (متان/اتان)، $0.4/0$ گزارش شده است [30].

۶- الهام از واکنش‌های زیست‌شیمیایی

پیشنهاد می‌شود پس از شناسایی دقیق مکانیزم و نحوه عملکرد کاتالیزورها، از طبیعت الگو بگیریم. مطالعه و بررسی واکنش‌های سلولی که توسط آنزیم‌ها رهبری می‌شوند می‌تواند کمک مؤثری در یافتن بسیاری از گره‌ها و حل برخی از مشکلات مهم این فرایند باشد. مطمئناً پشت درهای بسته تعدادی از مراکز معتبر تحقیقاتی جهان، پروژه‌هایی در این باب در حال انجام است که به دلیل اهمیت اقتصادی موضوع، هنوز گزارش یا مقاله‌ای به بیرون درز نکرده است.

استفاده از آنزیم، سنتز زیست‌کاتالیزگر و یا سنتز کاتالیزگرهایی که از آنزیم‌ها الگوبرداری شده باشند می‌تواند یک مسیر تحقیقاتی تازه برای تسهیل فرایند OCM باشد. شاید در سلول زنده نتوان دقیقاً آنزیمی را یافت که تبدیل متان به اتیلن را کاتالیز کند، اما می‌توان با الهام گرفتن از مکانیزم عمل آنزیم‌هایی که واکنش‌های اکسایش و کاهش را در سلول رهبری می‌کنند، کاتالیزگر یا زیست‌کاتالیزگر مناسب را طراحی و سنتز کرد.

برای مثال سیتوکروم‌های P450 آنزیم‌های هموپروتئینی هستند که واکنش‌های بسیاری را در سلول زنده کاتالیز می‌کنند. به همین خاطر امروزه کاربردهای زیست‌فناوری متعددی با استفاده از آنها تحت بررسی است. از جمله واکنش‌هایی که این آنزیم‌ها کاتالیز می‌کنند واکنش‌های کاهش و هیدروژن‌زدایی است [33]. امروزه حتی از دانش مهندسی ژنتیک برای بهبود فعالیت، پایداری، گزینش پذیری و تغییر عملکرد این آنزیم‌ها کمک گرفته می‌شود [34].

هسته اصلی آنزیم‌های اکسایش-کاهش، یک فلز واسطه مانند آهن،

کبالت یا منگنز است. اما عملکرد این عناصر در سلول زنده با دنیای غیرزنده فرق می‌کند. در سلول زنده همواره پیرامون این عناصر را زیست مولکول‌هایی فراگرفته‌اند که روی خصلت شیمیایی آنها و در نتیجه عملکرد کاتالیزی آنها تأثیر می‌گذارند. برای مثال، اتصال هیستیدین (در پروکسیدازها) یا سیستین (در CytP450) به صورت محوری به اتم آهن باعث بهبود پتانسیل اکسایش-کاهش آهن می‌شود. دانشمندان، جهت الگوبرداری از این مدل طبیعی، از یک ایمیدازول به جای آمینواسیدهای مذکور استفاده کردند تا نوع سنتزی آنرا خلق کنند [35].

بنابراین در انتخاب آنزیم و یا تهیه کاتالیزگر و زیست‌کاتالیزگرهایی که از طبیعت الگو گرفته می‌شوند باید دقت و نبوغ زیادی به خرج داد و مسلماً کار آزمایشگاهی پرکار و سختی را طلب می‌کند.

۷- نتیجه

برای جلوگیری از هدر رفتن گاز طبیعی باید عزم ملی در جهت تهیه محصولات با ارزش افزوده بیشتر صورت گیرد. فرایند OCM به دلیل نو بودن و به این خاطر که حتی در کشورهای بزرگ صنعتی نیز به حل مشکلات آن فائق نیامده‌اند یک موضوع بکر است و نتایج حاصل از آن علاوه بر این که نام ایران را در بین اولین کشورهای که به این تکنولوژی دست پیدا خواهند کرد مطرح می‌کند، بهره اقتصادی بسیار وسیعی را نیز به دنبال خواهد داشت. بدیهی است پروژه تبدیل مستقیم گاز طبیعی به اتیلن یک فرایند پیچیده است که همکاری متخصصین گوناگون اعم از شیمیدان، مهندس شیمی، زیست‌شناس و بیوشیمیدان در آن ضروری است.

علائم اختصاری

C_2^+ : هیدروکربنهای ۲ کربنه و بالاتر

LDPE: پلی اتیلن سبک

LLDPE: پلی اتیلن خطی سبک

HDPE: پلی اتیلن سنگین

VCM: مونومر وینیل کلراید

pPh₃: تری فنیل فسفین

ZSM-5: نوعی زئولیت

CytP450: سیتوکروم‌های P450

ΔH : آنتالپی واکنش

مراجع

- [14] Platon C. E., "A Comparison of LSCF-6428 and BY5 for the oxidative conversion of methane and ethane", A thesis submitted for degree of M. Sc in chemical engineering, Washington State University, 2002.
- [15] Lunsford J. H., Hinson P-G., "Lithium/magnesium oxide catalyst and method of making", US patent 5041405, 1991.
- [16] Li Y., Su L., Wang H., et al., "Combined single-pass conversion of methane via oxidative coupling and dehydroaromatization", *Catalysis Letters* Vol. 89, Nos. 3-4, September 2003.
- [17] Park D. C., Ahn P. k., "Catalyst for conversion of methane to ethylene, preparation thereof, and process for manufacturing ethylene using said catalyst", USpatent 5625107, 1997.
- [18] Wan J.K.S., "Microwave induced catalytic conversion of methane to ethylene and hydrogen", USpatent 4574038, 1986.
- [19] Behrendt F., Heinisch R., Langohr J., "Untersuchungen zur oxidativen Kopplung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen", German – Russian Workshop on Reactive Flows – Berlin, October 2002.
- [20] Van der Vaart, "Methane oxidative coupling", USpatent 5321185, 1994.
- [21] Lu Y., Dixon A.G, Moser W.R., et al., "Oxygen-permeable dense membrane reactor for the oxidative coupling of methane", *J. Membrane Science*, 2000, 170, 27-34.
- [22] Geerts, J.W.M.H., "Ethylene Synthesis by direct Partial Oxidation of methane", Ph.D Thesis, Technical University of Eindhoven, 1990.
- [23] Santamaria J., Menendez M., PEÑA J.A., Barahona J.I., "Methane oxidative coupling in fixed bed catalytic reactors with a distributed oxygen feed. A simulation study", *Catalysis Today*, 13, 1992, 353-360.
- [24] Ploumen P. J., Janssen F. J. J. G., "Through exergy approach to more efficient processes", ECOS 2000, Univ. Twente, Enschede, NL, 2000, 1247-1258.
- [25] Fleys M., Simon Y., Swierczynski D., et al, "Investigation of the Reaction of Partial Oxidation of Methane over Ni/La₂O₃ Catalyst", *Energy & Fuels* 2006, 20, 2321-2329.
- [26] Reyes, S. C., Iglesia E., Kelkar C. P., "Kinetic-transport models of bimodal reaction sequences-I. Homogeneous and heterogeneous pathways in oxidative coupling of methane", *Chemical Engineering Science*, 48 (14), 1993, 2643-2661.
- [27] Li, L. et al., "Membrane reactors for the catalytic conversion of methane to fuels and petrochemicals", 4th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors ICCMR-2000, Zaragoza, Spaine, 2000, 1-4.
- [28] Swanenberg G. M. J. M., "Cogeneration of ethylene and electricity with oxidative methane coupling: study of Technical feasibility and economic merit", Eindhoven University of Technology, Eindhoven, August 1998.
- [۱] خبرگزاری دانشجویان ایران، ایسنا، سرویس مسائل راهبردی ایران، "توسعه منطقه پتروشیمی، از تهدیدات موجود تا فرصتهای جذب ملی".
- [۲] شبکه تحلیل‌گران تکنولوژی ایران، "لزوم توجه به تکنولوژیهای جدید تبدیل گاز به مواد شیمیایی و سوختی"، <http://naft.itan.ir>
- [۳] دنیای اقتصاد، ضمیمه عسلویه، اردیبهشت ۱۳۸۴، "پتروشیمی در عسلویه چه می‌کند؟"
- [4] Behrendt F., Heinisch R., Langohr J., "Oxidative Coupling of Methane to Higher Hydrocarbons using Li₂O/MgO Catalysts", German-Russian Workshop on Reactive Flows – Berlin, October 2002.
- [5] Tiemersma T.P., Van Sint Annaland M., Kuipers J.A.M., "Simultaneous Production of Ethylene and Syngas by Combining Oxidative Coupling and Reforming of Methane in a Membrane Reactor", University of Twente, Enschede, The Netherlands. 2005.
- [6] Park Dae C., Ahn Pyung h., "Catalyst for conversion of methane to ethylene, preparation thereof, and process for manufacturing ethylene using said catalyst", USpatent 5625107, 1997.
- [7] Simon Y., Baronnet F., Marquaire P-M, "Kinetic Modeling of the Oxidative Coupling of Methane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 2007, 1914-1922.
- [8] Hugill J. A., Tillemans F. W. A., Dijkstra J. W., Spoelstra S., "Feasibility study on the co-generation of ethylene and electricity through oxidative coupling of methane", *Applied Thermal Engineering*, Volume 25, Issues 8-9, June 2005, 1259-1271.
- [9] Wolf D., Slinko M., Baerns M., "Kinetic simulations of surface processes of the oxidative coupling of methane over a basic oxide catalyst", *Appl. Catal.*, A 1998, 166, 47.
- [10] Hutchings G. J., Woodhouse J. R., Scurrrell M. S., "Partial Oxidation of Methane over Oxide Catalysts: Comments on the Reaction Mechanism", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1989, 85, 2507.
- [11] Lacombe S., Geantet C., Mirodatos C., "Oxidative Coupling of Methane over Lanthana Catalysts : I. Identification and Role of Specific Active-Sites", *J. Catal.* 1994, 151, 439.
- [12] Androulakis I. P., Sebastián C. R., "Role of Distributed Oxygen Addition and Product Removal in the Oxidative Coupling of Methane", *AIChE Journal*, Vol. 45, No. 4, April 1999, 860-868.
- [13] Tagawa T., Imai H., "Activity and selectivity of oxidative coupling of methane over LaAlO₃ catalyst", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 37, 1, March 1988, 115-120.

- [29] Edwards J.H, DO K.T., Tyler R.J., "Methane Conversion by Oxidative Processes", Van Nostrand Reinhold, NY, 1992.
- [30] Chen Q., Couwenberg P. M., Marin G. B., "The Oxidative Coupling of Methane with Cofeeding of Ethane", Schuit Institute of Catalysis, Laboratorium voor Chemische Technologie, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, 1995.
- [31] Cho W., Baek Y., Moon S.-K., Kim Y. C., "Oxidative coupling of methane with microwave and RF plasma catalytic reaction over transitional metals loaded on ZSM-5", Catal. Today 2002, 74, 207.
- [32] Hans- Jörg wölk, "katalytisch-induzierte, Änderungen der Morphologie Von kupferkatalysatoren", Ph.D Thesis Technischen Universität Berlin, 2002.
- [33] Sono M., Roach M.P., Coulter E.D., Dawson, J.H., "Heme-Containing Oxygenases", Chem. Rev.1996, 2841–2888.
- [34] Bernhardt R., "Cytochromes P450 as versatile biocatalysts", Journal of Biotechnology, 124, 2006, 128-145.
- [35] Lauzon S., Mansuy D., Mahy J.P., "Axial coordination of an imidazole on the iron atom", J.Eur. Biochem. 269, 2002, 1-11.